

10/536719

DOCKET NO.: 280147US0PCT

IC20 Rec'd PCT/PTO 14 NOV 2005

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

IN RE APPLICATION OF: Adolf KUEHNLE, et al.

SERIAL NO.: NEW U.S. PCT APPLICATION

FILED: HERewith

INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/EP04/50327

INTERNATIONAL FILING DATE: March 18, 2004

FOR: TRANSPARENT MASTERBATCHES FOR THERMOPLASTICS

**REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119**  
**AND THE INTERNATIONAL CONVENTION**

Commissioner for Patents  
Alexandria, Virginia 22313

Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicant claims as priority:

**COUNTRY**  
Germany

**APPLICATION NO**  
103 21 555.7

**DAY/MONTH/YEAR**  
14 May 2003

Certified copies of the corresponding Convention application(s) were submitted to the International Bureau in PCT Application No. PCT/EP04/50327. Receipt of the certified copy(s) by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.

Respectfully submitted,  
OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,  
MAIER & NEUSTADT, P.C.



Norman F. Oblon  
Attorney of Record  
Registration No. 24,618  
Surinder Sachar  
Registration No. 34,423

Customer Number

**22850**

(703) 413-3000  
Fax No. (703) 413-2220  
(OSMMN 08/03)

15 APR 2004

BEST AVAILABLE COPY



REC'D 19 MAY 2004

WIPO

PCT

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung  
einer Patentanmeldung**

**Aktenzeichen:** 103 21 555.7

**Anmeldetag:** 14. Mai 2003

**Anmelder/Inhaber:** Degussa AG, 40474 Düsseldorf/DE

Erstanmelder: CREA VIS Gesellschaft für Technologie und Innovation mbH, 45772 Marl/DE

**Bezeichnung:** Transparente Masterbatches für thermoplastische Kunststoffe

**IPC:** C 08 J, C 08 K, C 01 B

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 31. März 2004  
Deutsches Patent- und Markenamt  
Der Präsident  
Im Auftrag

**PRIORITY  
DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1 (a) OR (b)

Kahle

**Transparente Masterbatches für thermoplastische Kunststoffe**

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein transparenter Masterbatch zur Verbesserung der Oberflächeneigenschaften von thermoplastischen Kunststoffen und der transparente, thermoplastische Kunststoff, sowie ein Verfahren zu dessen Herstellung.

Unter einem Masterbatch versteht man Konzentrate, d.h. in einem Trägermaterial aufkonzentrierte und fein verteilte Additive. Solche Konzentrate werden dazu verwendet, durch Zudosieren des Masterbatches während der Verarbeitung des Rohgranulats zu einem Halbzeug oder Fertigteil das Polymere bzw. den Kunststoff entsprechend seiner Anwendung auszurüsten. Beispielsweise lassen sich hierdurch die mechanischen Eigenschaften, die Farbe, die Temperatur- und Oxidationsstabilität etc. spezifisch einstellen. Übliche Additive sind Wärme- und Lichtstabilisatoren, optische Aufheller, Antistatika, Gleitmittel, Antiblockmittel, Nukleierungsmittel, Füll- und Farbstoffe, Pigmente sowie flammhemmende Mittel.

Grundprinzip bei der Verwendung von Masterbatches ist, dass während der Verarbeitung des Rohgranulats, bei Kunststoffen beispielsweise der Extrudierung, die Zeit in der Schmelze dazu genutzt wird, um das Additiv über den Masterbatch schnell und homogen im Rohgranulat zu verteilen. Dies führt nicht nur zu einer genauen Dosierung des Additivs sondern außerdem zu einer einfachen und sicheren Handhabung wie z.B. der Staubfreiheit.

Masterbatches können generell beispielsweise mit Schnellmischern, Banbury-Knetern oder Extrudern hergestellt werden und haben je nach Herstellungsmethode und Anwendung folgende Zusammensetzung:

10 – 90 Gew.-% Additiv

10 - 90 Gew.-% Trägermaterial bzw. Polymeres der Art, auf das die Anwendung abzielt

0 – 10 Gew.-% Zusätze

Da gängige Masterbatches in Kunststoff meist weitgehend unlösliche Komponenten enthalten und die Partikelgröße der verwendeten Additive deutlich im sichtbaren Bereich des Lichts liegt, d.h. oberhalb ca. 400 nm, wird die Lichtdurchlässigkeit des Masterbatches sowie des Endproduktes negativ beeinflusst.

Es war die Aufgabe der vorliegenden Erfindung ein Masterbatch für thermoplastische Kunststoffe zur Verfügung zu stellen, der die Eigenschaften des daraus hergestellten Kunststoffes gegenüber dem Stand der Technik verbessert.

- 5 Überraschenderweise wurde gefunden, dass ein Masterbatch, der ein thermoplastisches Trägermaterial und von 10 Gew.-% bis 60 Gew.-% an polyedrischen oligomeren Silizium-Sauerstoffclustern aufweist, transparent ist. Die Lösung der Aufgabe war umso überraschender, zumal sich zeigte dass die daraus hergestellten thermoplastischen Kunststoffe durch das Mischen mit dem Masterbatch ihre Transparenz weiterhin beibehalten. Des weiteren war
- 10 überraschend, dass die Oberflächeneigenschaften, wie beispielsweise Kratzfestigkeit und Haptik in positiver Weise durch das erfindungsgemäße Masterbatch beeinflusst werden.

Unter einem polyedrischen oligomeren Silizium-Sauerstoffcluster werden vorzugsweise die beiden Verbindungsklassen der Silasesquioxane und der Sphärosilikate verstanden.

15

Silasesquioxane sind oligomere oder polymere Stoffe, deren vollständig kondensierte Vertreter die allgemeinen Formel  $(\text{SiO}_{3/2}\text{R})_n$  besitzen, wobei  $n \geq 4$  und der Rest R ein Wasserstoffatom sein kann, meist jedoch einen organischen Rest darstellt. Die kleinste Struktur eines Silasesquioxans ist der Tetraeder. Voronkov und Lavrent'yev (Top. Curr. Chem. 102 (1982),

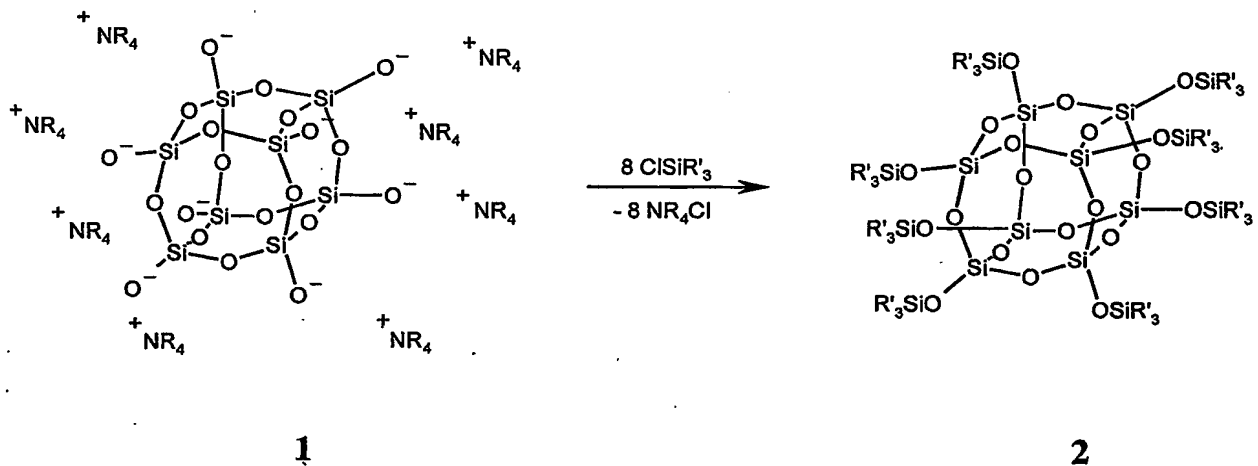
20 199-236) beschreiben die Synthese von vollständig kondensierten und unvollständig kondensierten oligomeren Silasesquioxanen durch hydrolytische Kondensation trifunktioneller  $\text{RSiY}_3$ -Vorstufen, wobei R für einen Kohlenwasserstoffrest steht und Y eine hydrolysierbare Gruppe, wie z.B. Chlorid, Alkoxid oder Siloxid, darstellt. Lichtenhan et al. beschreiben die basenkatalysierte Herstellung von oligomeren Silasesquioxanen (WO 01/10871).

- 25 Silasesquioxane der Formel  $\text{R}_8\text{Si}_8\text{O}_{12}$  (mit gleichen oder unterschiedlichen Kohlenwasserstoffresten R) können basenkatalysiert zu funktionalisierten, unvollständig kondensierten Silasesquioxanen, wie z.B.  $\text{R}_7\text{Si}_7\text{O}_9(\text{OH})_3$  oder auch  $\text{R}_8\text{Si}_8\text{O}_{11}(\text{OH})_2$  und  $\text{R}_8\text{Si}_8\text{O}_{10}(\text{OH})_4$ , umgesetzt werden (Chem. Commun. (1999), 2309-10; Polym. Mater. Sci. Eng. 82 (2000), 301-2; WO 01/10871) und damit als Stammverbindung für eine Vielzahl
- 30 verschiedener unvollständig kondensierter und funktionalisierter Silasesquioxane dienen. Insbesondere die Silasesquioxane (Trisilanole) der Formel  $\text{R}_7\text{Si}_7\text{O}_9(\text{OH})_3$  lassen sich durch Umsetzung mit funktionalisierten, monomeren Silanen (corner capping) in entsprechend modifizierte oligomere Silasesquioxane überführen.

Oligomere Sphärosilikate sind ähnlich aufgebaut wie die oligomeren Silasesquioxane. Auch sie besitzen eine „käfartige“ Struktur. Im Unterschied zu den Silasesquioxanen, bedingt durch ihre Herstellungsmethode, sind die Siliziumatome an den Ecken eines Sphärosilikates mit einem weiteren Sauerstoffatom verbunden, welches wiederum weiter substituiert ist.

- 5 Oligomere Sphärosilikate lassen sich durch Silylierung geeigneter Silikat-Vorstufen herstellen (D. Hoebbel, W. Wieker, Z. Anorg. Allg. Chem. **384** (1971), 43-52; P. A. Agaskar, Colloids Surf. **63** (1992), 131-8; P. G. Harrison, R. Kannengiesser, C. J. Hall, J. Main Group Met. Chem. **20** (1997), 137-141; R. Weidner, Zeller, B. Deubzer, V. Frey, Ger. Offen. (1990), DE 38 37 397). So kann beispielsweise das Sphärosilikat mit der Struktur 2 aus der Silikat-
- 10 Vorstufe der Struktur 1 synthetisiert werden, welche ihrerseits über die Umsetzung von  $\text{Si}(\text{OEt})_4$  mit Cholinsilikat bzw. durch die Umsetzung von Abfallprodukten der Reisernte mit Tetramethylammoniumhydroxid zugänglich ist (R. M. Laine, I. Hasegawa, C. Brick, J. Kampf, Abstracts of Papers, 222nd ACS National Meeting, Chicago, IL, United States, August 26-30, 2001, MTL-018).

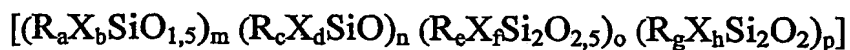
15



- 20 Sowohl die Silasesquioxane als auch die Sphärosilikate sind bei Temperaturen bis zu mehreren hundert Grad Celsius thermisch stabil.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein transparenter Masterbatch zur Verbesserung der Oberflächeneigenschaften von thermoplastischen Kunststoffen, der sich dadurch auszeichnet,

25 dass der Masterbatch von 10 Gew.-% bis 60 Gew.-% an polyedrischen oligomeren Silizium-Sauerstoffclustereinheiten aufweist, gemäß der Formel



mit:

a, b, c = 0-1; d = 1-2; e, f, g = 0-3; h = 1-4; m+n+o+p ≥ 4; a+b = 1; c+d = 2; e+f = 3 und g+h = 4;

R = Wasserstoffatom, Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkenyl-, Cycloalkenyl-, Alkynyl-, Cycloalkinylgruppe oder Polymereinheit, die jeweils substituiert oder unsubstituiert sind oder weitere funktionalisierte polyedrische oligomere Silizium-Sauerstoffclustereinheiten, die über eine Polymereinheit oder eine Brückeneinheit angebunden sind,

X = Oxy-, Hydroxy-, Alkoxy-, Carboxy-, Silyl-, Alkylsilyl-, Alkoxysilyl-, Siloxy-, Alkylsiloxy-, Alkoxysiloxy-, Silylalkyl-, Alkoxysilylalkyl-, Alkylsilylalkyl-, Halogen-, Epoxy-, Ester-, Fluoralkyl-, Isocyanat-, blockierte Isocyanat-, Acrylat-, Methacrylat-, Nitril-, Amino-, Phosphin-, Polyethergruppe oder mindestens eine solche Gruppe vom Typ X aufweisenden Substituenten vom Typ R,

wobei sowohl die Substituenten vom Typ R gleich oder unterschiedlich sind als auch die Substituenten vom Typ X gleich oder unterschiedlich sind, und von 40 Gew.-% bis 90 Gew.-% an einem thermoplastischen Trägermaterial aufweist.

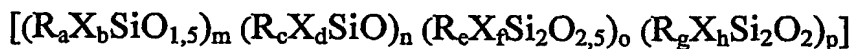
Außerdem ist Gegenstand der vorliegenden Erfindung ein Verfahren zur Herstellung eines transparenten, thermoplastischen Kunststoffes, das dadurch gekennzeichnet ist, dass ein Gewichtsteil des erfindungsgemäßen Masterbatches in von 3 bis 11 Gewichtsteilen eines thermoplastischen Polymers durch mechanische Beanspruchung in Masse bei einer Temperatur von mindestens 50°C eingemischt wird.

Des weiteren ist Gegenstand der Erfindung ein transparenter, thermoplastischer Kunststoff hergestellt gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren, welcher sich dadurch auszeichnet, dass die Konzentration der polyedrischen oligomeren Silizium-Sauerstoffclustereinheiten in der Polymerzusammensetzung maximal 5 Gew.-% beträgt.

Der erfindungsgemäße Masterbatch hat gegenüber dem Stand der Technik den Vorteil, dass die polyedrischen oligomeren Silizium-Sauerstoffclustereinheiten extrem fein verteilt in dem thermoplastischen Trägermaterial vorliegen, d.h. die Partikelgröße der polyedrischen

oligomeren Silizium-Sauerstoffcluster liegt unterhalb der Wellenlänge des sichtbaren Lichts. Die gemäß dem Stand der Technik zur Erhöhung der Härte und Kratzfestigkeit zugesetzten Füllstoffe sind dagegen anorganischer Natur und liegen in ihrer Partikelgröße oberhalb der Wellenlänge des sichtbaren Lichts. Der erfindungsgemäße Masterbatch ist daher für die Herstellung von transparenten, thermoplastischen Kunststoffen sehr gut geeignet. Die mit Hilfe des erfindungsgemäßen Masterbatches hergestellten Kunststoffe zeigen weiterhin eine Transparenz auf, falls der Kunststoff bereits vor Zugabe des Masterbatches transparent war. Neben dem positiven Aspekt bzgl. der Transparenz kann durch den Zusatz des erfindungsgemäßen Masterbatches die Kratzfestigkeit gegenüber dem reinen Thermoplasten erhöht werden. Ein weiterer Vorteil des erfindungsgemäßen Masterbatches ist die Erhöhung der Glastemperatur des thermoplastischen Kunststoffes. Vorteilhaft an dem erfindungsgemäßen Masterbatch ist ebenfalls, dass die Haptik der daraus hergestellten thermoplastischen Kunststoffe verbessert wird. Des weiteren zeichnet sich der erfindungsgemäße Masterbatch durch eine gute Verarbeitbarkeit aus. Der Einsatz des erfindungsgemäßen Masterbatches hat nicht nur eine Erhöhung der Kratzfestigkeit des Kunststoffes unter Beibehaltung der Lichtdurchlässigkeit zur Folge, sondern auch eine Erhöhung der thermischen Stabilität und eine Erhöhung des elektrischen Widerstands. Im Gegensatz zu vielen herkömmlichen Additiven kann über die Substituenten der polyedrischen oligomeren Silizium-Sauerstoffclustereinheiten das Verhalten des erfindungsgemäßen Masterbatches gesteuert und damit auch die Eigenschaften des daraus resultierenden Kunststoffes beeinflusst werden. Die physikalischen und chemischen Eigenschaften lassen sich somit gezielt voreinstellen. Die Polarität kann über die Substituenten vom Typ R und Typ X an den polyedrischen oligomeren Silizium-Sauerstoffclustereinheiten eingestellt werden. Über die unterschiedliche Struktur und Polarität dieser Substituenten kann gesteuert werden, ob die polyedrischen oligomeren Silizium-Sauerstoffclustereinheiten mehr anorganischen oder mehr organischen Charakter aufweisen. Die erfindungsgemäßen polyedrischen Masterbatche können je nach Struktur thermisch sehr stabil sein.

Der erfindungsgemäße transparente Masterbatch zur Verbesserung der Oberflächeneigenschaften von thermoplastischen Kunststoffen, zeichnet sich dadurch aus, dass der Masterbatch von 10 Gew.-% bis 60 Gew.-% an polyedrische oligomere Silizium-Sauerstoffclustereinheiten aufweist, gemäß der Formel



mit:

a, b, c = 0-1; d = 1-2; e, f, g = 0-3; h = 1-4; m+n+o+p ≥ 4; a+b = 1; c+d = 2; e+f = 3 und g+h = 4;

R = Wasserstoffatom, Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkenyl-, Cycloalkenyl-, Alkynyl-, Cycloalkinylgruppe oder Polymereinheit, die jeweils substituiert oder unsubstituiert sind oder weitere funktionalisierte polyedrische oligomere Silizium-Sauerstoffclustereinheiten, die über eine Polymereinheit oder eine Brückeneinheit angebunden sind,

X = Oxy-, Hydroxy-, Alkoxy-, Carboxy-, Silyl-, Alkylsilyl-, Alkoxy-silyl-, Siloxy-, Alkylsiloxy-, Alkoxy-siloxy-, Silylalkyl-, Alkoxy-silylalkyl-, Alkylsilylalkyl-, Halogen-, Epoxy-, Ester-, Fluoralkyl-, Isocyanat-, blockierte Isocyanat-, Acrylat-, Methacrylat-, Nitril-, Amino-, Phosphin-, Polyethergruppe oder mindestens eine solche Gruppe vom Typ X aufweisenden Substituenten vom Typ R,

wobei sowohl die Substituenten vom Typ R gleich oder unterschiedlich sind als auch die Substituenten vom Typ X gleich oder unterschiedlich sind, und von 40 Gew.-% bis 90 Gew.-% an einem thermoplastischen Trägermaterial aufweist.

Der erfindungsgemäße Masterbatch weist bevorzugt von 20 bis 50 Gew.-% an polyedrischen oligomeren Silizium-Sauerstoffclustereinheiten und von 50 bis 80 Gew.-% an dem thermoplastischen Trägermaterial, besonders bevorzugt von 20 bis 40 Gew.-% an polyedrischen oligomeren Silizium-Sauerstoffclustereinheiten und von 60 bis 80 Gew.-% an dem thermoplastischen Trägermaterial auf.

Das thermoplastische Trägermaterial des erfindungsgemäßen Masterbatches weist vorzugsweise zumindest ein Polymer, ausgewählt aus Polyester, Copolyester, Polycarbonat, Polyamid, Copolyamid, Polyetherblockamid, cyclisches Olefincopolymer (COC), Polymethylmethacrylat Polyphenylenether, Polyurethan, Polysiloxan, Polysilan, Polytetrafluorethylen, Polyoxymethylen, Polyvinylchlorid, Vinylchloridcopolymer, Polystyrol, Copolymere des Styrols, Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymere (ABS-Polymere), Styrol-Acrylnitril-Copolymere (SAN-Polymere) oder Kautschuk, auf. Bevorzugt weist das thermoplastische Trägermaterial zumindest ein Polymer, ausgewählt aus Polyester,



Copolyester, Polymethylmethacrylat, Polycarbonat, Polyamide, Copolyamide oder Polyetherblockamide auf.

In einer besonderen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Masterbatches enthält das thermoplastische Trägermaterial weitere Additive, beispielsweise Wärme- und Lichtstabilisatoren, optische Aufheller, Antistatika, Gleitmittel, Antiblockmittel, Füll- und Farbstoffe oder auch Pigmente – abhängig von der anschließenden Verwendung des Kunststoffes.

Die polyedrischen oligomeren Silizium-Sauerstoffcluster des erfindungsgemäßen Masterbatches weisen vorzugsweise Substituenten vom Typ X auf, die eine Amino-, Hydroxy-, Carboxy-, Isocyanat-, Epoxy-, Polyether-, Alkoxysilyl-, Siloxy-, Alkylsiloxy-, Alkoxysiloxy- oder Alkoxysilylalkyl-Gruppe darstellen. Bevorzugt weisen die polyedrische oligomere Silizium-Sauerstoffcluster einen Substituenten vom Typ X, ausgewählt aus Alkoxysilyl-, Siloxy-, Alkylsiloxy-, Alkoxysiloxy-, Alkoxysilylalkyl- Amino-, Hydroxy-, Isocyanat- oder Epoxygruppe auf. Besonders bevorzugt weist jedoch der Substituent vom Typ X oder vom Typ R eine vinylische Gruppe auf.

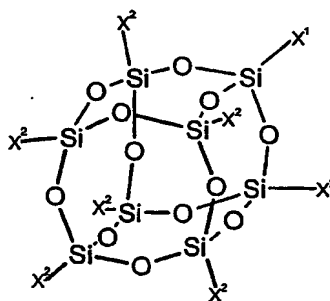
Aufgrund ihres molekularen Charakters besitzen die polyedrischen oligomeren Silizium-Sauerstoffcluster des erfindungsgemäßen Masterbatches ein einheitliches und definiertes Molekulargewicht. In einer besonderen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Masterbatches weist die polyedrische oligomere Silizium-Sauerstoffclustereinheit bevorzugt ein Molekulargewicht von mindestens 400 g/mol, besonders bevorzugt 400 bis 2500 g/mol und ganz besonders bevorzugt 600 bis 1500 g/mol auf.

Die Molekülgröße der polyedrischen oligomeren Silizium-Sauerstoffcluster des erfindungsgemäßen Masterbatches kann erhöht werden, indem man mehrere mit zwei reaktiven Gruppen X funktionalisierte polyedrische oligomere Silizium-Sauerstoffclustereinheiten mittels Kondensation z.B. über einen Spacer und/oder die funktionellen Gruppen des Substituenten vom Typ X verbindet. Des weiteren kann man eine Vergrößerung durch eine Homo- oder Copolymerisation erreichen. Das erfindungsgemäße Masterbatch weist polyedrische oligomere Silizium-Sauerstoffcluster auf, die vorzugsweise eine Molekülgröße von maximal 100 nm, bevorzugt von maximal 50 nm, besonders bevorzugt

von maximal 30 nm und ganz besonders bevorzugt von maximal 20 nm aufweisen.

Es kann vorteilhaft sein, wenn das erfindungsgemäße Masterbatch polyedrische oligomere Silizium-Sauerstoffclustereinheit basierend auf der Struktur 3 aufweist

5



3

- 10 mit  $X^1$  = Substituent vom Typ X oder vom Typ  $-O-SiX_3$ ,  $X^2$  = Substituent vom Typ X, vom Typ  $-O-SiX_3$ , vom Typ R, vom Typ  $-O-SiX_2R$ , vom Typ  $-O-SiXR_2$  oder vom Typ  $-O-SiR_3$ ,

R = Wasserstoffatom, Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkenyl-, Cycloalkenyl-, Alkynyl-, Cycloalkinylgruppe oder Polymereinheit, die jeweils substituiert oder unsubstituiert sind  
 15 oder weitere funktionalisierte polyedrische oligomere Silizium-Sauerstoffclustereinheiten, die über eine Polymereinheit oder eine Brückeneinheit angebunden sind,

X = Oxy-, Hydroxy-, Alkoxy-, Carboxy-, Silyl-, Alkylsilyl-, Alkoxysilyl-, Siloxy-, Alkylsiloxy-, Alkoxysiloxy-, Silylalkyl-, Alkoxysilylalkyl-, Alkylsilylalkyl-, Halogen-, Epoxy-, Ester-, Fluoralkyl-, Isocyanat-, blockierte Isocyanat-, Acrylat-, Methacrylat-,  
 20 Nitril-, Amino-, Phosphin-, Polyethergruppe oder mindestens eine solche Gruppe vom Typ X aufweisenden Substituenten vom Typ R.

Die polyedrischen oligomeren Silizium-Sauerstoffclustereinheit des erfindungsgemäßen Masterbatches ist vorzugsweise funktionalisiert, insbesondere stellt die polyedrische oligomere  
 25 Silizium-Sauerstoffclustereinheit eine Sphärosilikateinheit gemäß der Formel

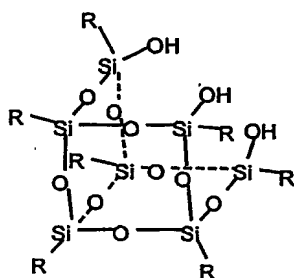
$$[(R_e X_f Si_2 O_{2,5})_o (R_g X_h Si_2 O_2)_p] \text{ mit } e, f, g = 0-3; h = 1-4; o+p \geq 4; e+f = 3 \text{ und } g+h = 4,$$

vorzugsweise jedoch eine funktionalisierte oligomere Sphärosilicateinheit, bevorzugt jedoch eine Silasesquioxaneinheit gemäß der Formel

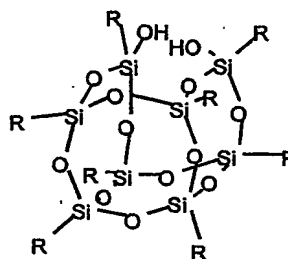
$$[(R_aX_bSiO_{1,5})_m(R_cX_dSiO)_n] \text{ mit } a, b, c = 0-1; d = 1-2; m+n \geq 4; a+b = 1; c+d = 2.$$

5

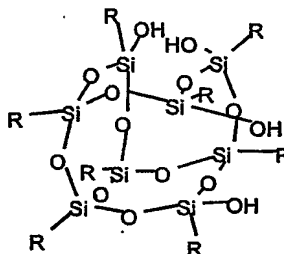
besonders bevorzugt jedoch eine funktionalisierte oligomere Silasesquioxaneinheit dar. Ganz besonders bevorzugt sind Nukleierungsmittel, die auf einer oligomeren Silasesquioxaneinheit gemäß den Strukturen 4, 5 oder 6 basieren,



4



5



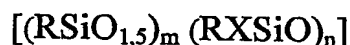
6

10 mit R = Wasserstoffatom, Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkenyl-, Cycloalkenyl-, Alkinyl-, Cycloalkinylgruppe oder Polymereinheit, die jeweils substituiert oder unsubstituiert sind oder weitere funktionalisierte oligomere Silasesquioxaneinheiten, die über eine Polymereinheit oder eine Brückeneinheit angebunden sind.

15 Das erfindungsgemäße Masterbatch, das funktionalisierte oligomere Silasesquioxaneinheiten aufweist, kann durch die Umsetzung von Silasesquioxanen mit freien Hydroxy-Gruppen mit monomeren funktionalisierten Silanen der Struktur  $Y_3Si-X^1$ ,  $Y_2SiX^1X^2$  und  $YSiX^1X^2X^3$  erhalten werden, wobei der Substituent Y eine Abgangsgruppe ist, ausgewählt aus Alkoxy-, Carboxy-, Halogen-, Silyloxy- oder Aminogruppe, die Substituenten  $X^1$ ,  $X^2$  und  $X^3$  vom Typ X

sind und gleich oder unterschiedlich sind, mit X = Oxy-, Hydroxy-, Alkoxy-, Carboxy-, Silyl-, Alkylsilyl-, Alkoxysilyl-, Siloxy-, Alkylsiloxy-, Alkoxysiloxy-, Silylalkyl-, Alkoxysilylalkyl-, Alkylsilylalkyl-, Halogen-, Epoxy-, Ester-, Fluoralkyl-, Isocyanat-, blockierter Isocyanat-, Acrylat-, Methacrylat-, Nitril-, Amino-, Phosphin-, Polyethergruppe oder mindestens eine  
 5 solche Gruppe vom Typ X aufweisenden Substituenten vom Typ R und R = Wasserstoffatom, Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkenyl-, Cycloalkenyl-, Alkinyl-, Cycloalkinylgruppe oder Polymereinheit, die jeweils substituiert oder unsubstituiert sind oder weitere funktionalisierte oligomere Silasesquioxaneinheiten, die über eine Polymereinheit oder eine Brückeneinheit angebunden sind.

10 Die Substituenten vom Typ R der Silasesquioxans können alle identisch sein, daraus ergibt sich eine sogenannte funktionalisierte homoleptische Struktur gemäß



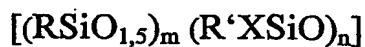
15 mit  $m + n = z$  und  $z \geq 4$ , wobei  $z$  der Anzahl der Siliziumatome in der Gerüststruktur der polyedrischen oligomeren Silizium-Sauerstoffclustereinheit entspricht und

R = Wasserstoffatom, Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkenyl-, Cycloalkenyl-, Alkinyl-, Cycloalkinylgruppe oder Polymereinheit, die jeweils substituiert oder unsubstituiert  
 20 sind oder weitere funktionalisierte polyedrische oligomere Silizium-Sauerstoffclustereinheiten, die über eine Polymereinheit oder eine Brückeneinheit angebunden sind,

X = Oxy-, Hydroxy-, Alkoxy-, Carboxy-, Silyl-, Alkylsilyl-, Alkoxysilyl-, Siloxy-, Alkylsiloxy-, Alkoxysiloxy-, Silylalkyl-, Alkoxysilylalkyl-, Alkylsilylalkyl-, Halogen-,  
 25 Epoxy-, Ester-, Fluoralkyl-, Isocyanat-, blockierte Isocyanat-, Acrylat-, Methacrylat-, Nitril-, Amino-, Phosphin-, Polyethergruppe oder mindestens eine solche Gruppe vom Typ X aufweisenden Substituenten vom Typ R, wobei sowohl die Substituenten vom Typ R gleich oder unterschiedlich sind als auch die Substituenten vom Typ X gleich oder unterschiedlich sind.

30 In einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Masterbatches können mindestens zwei der Substituenten vom Typ R der polyedrischen oligomeren Silasesquioxaneinheit verschieden sein, man spricht dann von einer funktionalisierten heteroleptischen Struktur

gemäß



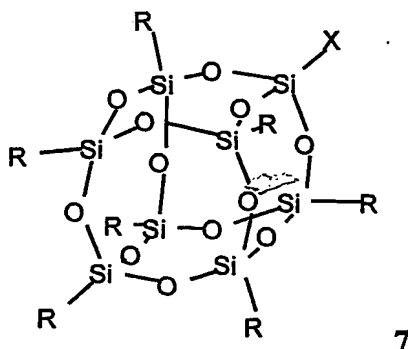
5 mit  $m + n = z$  und  $z \geq 4$ , wobei  $z$  der Anzahl der Siliziumatome in der Gerüststruktur der polyedrischen oligomeren Silizium-Sauerstoffclustereinheit entspricht und

R = Wasserstoffatom, Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkenyl-, Cycloalkenyl-, Alkinyl-, Cycloalkinylgruppe oder Polymereinheit, die jeweils substituiert oder unsubstituiert sind oder weitere funktionalisierte polyedrische oligomere Silizium-Sauerstoffclustereinheiten, die über eine Polymereinheit oder eine Brückeneinheit angebunden sind,

10 X = Oxy-, Hydroxy-, Alkoxy-, Carboxy-, Silyl-, Alkylsilyl-, Alkoxysilyl-, Siloxy-, Alkylsiloxy-, Alkoxysiloxy-, Silylalkyl-, Alkoxysilylalkyl-, Alkylsilylalkyl-, Halogen-, Epoxy-, Ester-, Fluoralkyl-, Isocyanat-, blockierte Isocyanat-, Acrylat-, Methacrylat-,  
15 Nitril-, Amino-, Phosphin-, Polyethergruppe oder mindestens eine solche Gruppe vom Typ X aufweisenden Substituenten vom Typ R, wobei sowohl die Substituenten vom Typ R gleich oder unterschiedlich sind als auch die Substituenten vom Typ X gleich oder unterschiedlich sind.

20 Es kann ganz besonders vorteilhaft sein, wenn die polyedrischen oligomeren Silizium-Sauerstoffclustereinheit des erfindungsgemäßen Masterbatch maximal einen Substituenten vom Typ X aufweist. Insbesondere kann auf diese Weise verhindert werden, dass es zu Vernetzungen zwischen den polyedrischen oligomeren Silizium-Sauerstoffcluster untereinander oder den polyedrischen oligomeren Silizium-Sauerstoffcluster und den  
25 thermoplastischen Trägermaterialien kommt.

Ganz besonders bevorzugt weist der erfindungsgemäße Masterbatch funktionalisierte oligomere Silasesquioxane der Formel 7



auf.

Die polyedrische oligomere Silizium-Sauerstoffcluster des erfindungsgemäßen Masterbatches können eine reaktionsfähige Gruppe enthalten, die mit dem Trägermaterial zur Reaktion gebracht wird. Dadurch können die polyedrische oligomere Silizium-Sauerstoffcluster in extrem feiner Verteilung, d.h. in Molekülstruktur, koordinative oder kovalent an das thermoplastische Trägermaterial gebunden werden.

- 10 In einer besonderen Ausführungsform der erfindungsgemäßen Masterbatches bilden die polyedrischen oligomeren Silizium-Sauerstoffcluster zumindest eine Bindung, bevorzugt eine koordinative Bindung zum Polymer des thermoplastischen Trägermaterials aus. Hierfür müssen die Substituenten vom Typ X der polyedrischen oligomeren Silizium-Sauerstoffclustereinheit und die reaktiven funktionellen Gruppen der Polymere des thermoplastischen Trägermaterials aufeinander abgestimmt sein. Sowohl das Polymer des thermoplastischen Trägermaterials als auch die polyedrische oligomere Silizium-Sauerstoffcluster des erfindungsgemäßen Masterbatches können Doppelbindungen, Hydroxy-, Carboxy-, Amino-, Isocyanat-, Epoxy-, Alkoxysilyl-, Siloxy-, Alkylsiloxy-, Alkoxysiloxy- oder Alkoxysilylalkylgruppen enthalten. Durch mechanische Beanspruchung, wie
- 15 beispielsweise der Extrusion, durch erhöhte Temperatur, Strahlung, Feuchtigkeitszugabe oder durch Zugabe eines Initiators kann eine Bindung zwischen dem Polymer des thermoplastischen Trägermaterials und der polyedrischen oligomeren Silizium-Sauerstoffcluster gebildet werden, so dass es zumindest zur Ausbildung einer koordinativen Bindung und damit zu extrem feiner Verteilung in dem erfindungsgemäßen Masterbatch kommen kann. Als Strahlung kann für das
- 20 Starten Elektronen-, UV- oder Mikrowellenstrahlung verwendet werden.
- 25

Es ist aber auch möglich, umgekehrt zu verfahren. Das bedeutet, das Polymer des

thermoplastischen Trägermaterials enthält Isocyanat-, blockierte Isocyanat-, Epoxy-, Alkoxysilyl-, Siloxy-, Alkylsiloxy-, Alkoxysiloxy-, Alkoxysilylalkylgruppen oder vinylische Doppelbindungen, während die polyedrischen oligomeren Silizium-Sauerstoffcluster des erfindungsgemäßen Masterbatches mindestens eine Hydroxy-, Carboxy-, primäre oder sekundäre Aminogruppe oder eine Doppelbindung enthalten. Auch in diesem Fall kann es zu einer extrem feinen Verteilung in dem erfindungsgemäßen Masterbatch kommen.

Erfolgt die Einbindung des erfindungsgemäßen Nukleierungsmittels nicht wie oben beschrieben über eine kovalente Bindung der polyedrischen oligomeren Silizium-Sauerstoffclusters an die Polymere des thermoplastischen Trägermaterials, so kann dies auch über eine koordinative Anbindung erfolgen. Auch in diesem Fall ist eine extrem feine Verteilung des polyedrischen oligomeren Silizium-Sauerstoffcluster in dem erfindungsgemäßen Masterbatch möglich.

Die Herstellung des erfindungsgemäßen Masterbatches kann durch Umsetzung der polyedrischen oligomeren Silizium-Sauerstoffcluster mit dem geschmolzenem thermoplastischen Trägermaterial erfolgen. In diesem Fall werden die polyedrischen oligomeren Silizium-Sauerstoffcluster durch mechanische Beanspruchung in Masse einer Polymerschmelze zugegeben und mit der Polymermatrix umgesetzt. Als Apparaturen kommen insbesondere in Frage, Extruder und Kneteinrichtungen wie z.B. Banbury-Kneter und Mischer.

Weiterer Gegenstand dieser Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung eines transparenten, thermoplastischen Kunststoffes, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass ein Gewichtsteil des erfindungsgemäßen Masterbatches in von 3 bis 11 Gewichtsteilen eines weiteren thermoplastischen Polymers durch mechanische Beanspruchung in Masse bei einer Temperatur von mindestens 50°C eingemischt wird.

Die Zugabe des erfindungsgemäßen Masterbatches zu einem in der Schmelze vorliegenden thermoplastischen Polymer kann entweder direkt nach der Polymerisation erfolgen, vorzugsweise kann die Zugabe des erfindungsgemäßen Masterbatches in Kombination mit weiteren Additiven, wie beispielsweise Wärme- und Lichtstabilisatoren, optische Aufheller, Antistatika, Gleitmittel, Antiblockmittel, Füll- und Farbstoffe oder auch Pigmente – abhängig von der anschließenden Verwendung des Kunststoffes erfolgen. In einer besonderen

Ausführungsform kann die Zugabe des erfindungsgemäßen Masterbatches auch zu einem bereits konfektionierten Granulat des Polymeren erfolgen.

5 Ebenfalls Gegenstand dieser Erfindung ist ein transparenter, thermoplastischer Kunststoff hergestellt gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren, welches sich dadurch auszeichnet, dass die Konzentration der polyedrischen oligomeren Silizium-Sauerstoffcluster maximal 5 Gew.-% beträgt.

10 Durch die Zugabe des erfindungsgemäßen Masterbatch zu einem thermoplastischen Polymer kann der daraus resultierende erfindungsgemäße Kunststoff eine um zumindest 5% erhöhte Glastemperatur aufweisen.

Das thermoplastische Polymer besteht vorzugsweise aus einem oder mehreren Polymere, ausgewählt aus Polyester, Copolyester, Polycarbonat, Polyamid, Copolyamid, 15 Polyetherblockamid, cyclisches Olefincopolymer (COC), Polymethylmethacrylat Polyphenylenether, Polyurethan, Polysiloxan, Polysilan, Polytetrafluorethylen, Polyoxymethylen, Polyvinylchlorid, Vinylchloridcopolymer, Polystyrol, Copolymere des Styrols, Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymere (ABS-Polymere), Styrol-Acrylnitril-Copolymere (SAN-Polymere) oder Kautschuk. Bevorzugt besteht das thermoplastische 20 Polymer aus einem oder mehreren Polymere, ausgewählt aus Polyester, Copolyester, Polymethylmethacrylat, Polycarbonat, Polyamide, Copolyamide oder Polyetherblockamide.

Der erfindungsgemäße Kunststoff weist vorzugsweise dieselbe Transparenz bzgl. elektromagnetischer Strahlung mit einer Wellenlänge von 400 nm bis 800 nm auf wie ein 25 entsprechender Kunststoff, der das erfindungsgemäße Masterbatch nicht aufweist.

Des weiteren kann der erfindungsgemäße transparente, thermoplastische Kunststoff eine erhöhte Kratzfestigkeit gegenüber dem reinen Thermoplastischen aufweisen. Um die Kratzfestigkeit zu bestimmen, wird ein Probenkörper von der Größe 2x8x50 mm auf einer 30 waagrechten Fläche arretiert und unter dem Druck von 100 g mit Stahlwolle vom Typ Abraso der Fa. Aldi Süd bei einer Temperatur von 25°C 15 mal in eine Richtung für jeweils 30 Sekunden bewegt. Anschließend wird die behandelte Oberfläche auf für das menschliche Auge sichtbare Kratzer aus einer Entfernung von 40 cm beurteilt.



Der erfindungsgemäße transparente, thermoplastische Kunststoff weist vorzugsweise eine subjektiv feststellbare verbesserte Haptik aufweist. Das bedeutet, dass sich die Oberfläche des erfindungsgemäßen Kunststoffs samtiger, weicher, d.h. „velourartig“ anfühlt. Umgekehrt fühlt sich die Oberfläche bei schlechter Haptik glatt und kalt, d.h. „plastikartig“, an.

5

Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern, ohne dass die Erfindung auf diese Ausführungsform beschränkt sein soll.

### 1. Herstellung der polyedrischen oligomeren Silizium-Sauerstoffcluster des erfindungsgemäßen Masterbatches

10

#### Beispiel 1.1: Synthese von $(\text{Isobutyl})_8\text{Si}_8\text{O}_{12}$

Zu einer Lösung von 446 g (2,5 mol) Isobutyltrimethoxysilan  $(\text{Isobutyl})\text{Si}(\text{OMe})_3$  (DYNASYLAN® IBTMO, Degussa AG) in 4300 ml Aceton wird unter Rühren eine Lösung von 6,4 g (0,11 mol) KOH in 200 ml Wasser gegeben. Das Reaktionsgemisch wird daraufhin 3 Tage bei 30°C gerührt. Der entstehende Niederschlag wird abfiltriert und bei 70°C im Vakuum getrocknet. Das Produkt  $(\text{Isobutyl})_8\text{Si}_8\text{O}_{12}$  wird in einer Ausbeute von 262 g erhalten.

15

#### Beispiel 1.2: Synthese von $(\text{Isobutyl})_7\text{Si}_7\text{O}_9(\text{OH})_3$

Bei einer Temperatur von 55°C werden 55 g (63 mmol)  $(\text{Isobutyl})_8\text{Si}_8\text{O}_{12}$  in 500 ml eines Aceton-Methanol-Gemisches (Volumenverhältnis 84 : 16) gegeben, welches 5,0 ml (278 mmol)  $\text{H}_2\text{O}$  und 10,0 g (437 mmol) LiOH enthält. Das Reaktionsgemisch wird daraufhin 18 h bei 55°C gerührt und danach zu 500 ml 1n Salzsäure gegeben. Nach 5 Minuten Rühren wird der erhaltene Feststoff abfiltriert und mit 100 ml Methanol gewaschen. Nach Trocknen an Luft werden 54,8 g  $(\text{Isobutyl})_7\text{Si}_7\text{O}_9(\text{OH})_3$  erhalten.

20

25

#### Beispiel 1.3: Synthese von $(3\text{-Aminopropyl})(\text{Isobutyl})_7\text{Si}_8\text{O}_{12}$

Zu einer Lösung von 20 g (25,3 mmol)  $(\text{Isobutyl})_7\text{Si}_7\text{O}_9(\text{OH})_3$  (aus Beispiel 1.2) in 20 ml Tetrahydrofuran werden bei 20°C 4,67 g (26 mmol) 3-Aminopropyltriethoxysilan (DYNASYLAN® AMEO, Degussa AG) gegeben. Anschließend wird über Nacht gerührt. Die Reaktionslösung wird daraufhin innerhalb von 3 Minuten mit 100 ml Methanol versetzt. Nach dem Abfiltrieren und Waschen mit Methanol sowie anschließendem Trocknen werden 17 g  $(3\text{-Aminopropyl})(\text{Isobutyl})_7\text{Si}_8\text{O}_{12}$  (77 % Ausbeute) als weißes Pulver erhalten.

30

**Beispiel 1.4: Synthese von (3-Glycidoxypropyl)(Isobutyl)<sub>7</sub>Si<sub>8</sub>O<sub>12</sub>**

Zu einer Lösung von 50 g (63 mmol) (Isobutyl)<sub>7</sub>Si<sub>7</sub>O<sub>9</sub>(OH)<sub>3</sub> (hergestellt gemäß Beispiel 1.2) in 50 ml Tetrahydrofuran werden bei 20°C 15,2 g (64,3 mmol) (3-Glycidoxypropyl)trimethoxysilan (DYNASYLAN®GLYMO, Degussa AG) gegeben. Nach

5 Zugabe von 2,5 ml Tetraethylammoniumhydroxid-Lösung (35 Gew.-% Tetraethylammoniumhydroxid in Wasser, 6 mmol Base, 90 mmol Wasser) wird über Nacht gerührt. Nach Entfernen von ca. 15 ml Tetrahydrofuran resultiert eine weiße Suspension. Durch langsame Zugabe von 250 ml Methanol innerhalb von 30 Minuten erfolgt die weitere Ausfällung des Produkts. Nach dem Abfiltrieren wird der verbleibende Feststoff mit Methanol

10 gewaschen. Nach Trocknen erhält man 46 g (3-Glycidoxypropyl) (Isobutyl)<sub>7</sub>Si<sub>8</sub>O<sub>12</sub> (78 % Ausbeute) als weißes Pulver.

**2. Herstellung eines erfindungsgemäßen Masterbatches**

Sowohl Polyamid 12 (VESTAMID®) wie auch Polybutylenterephthalat (VESTODUR®), das

15 als thermoplastisches Trägermaterial dient, werden zunächst mit einem der gemäß den Beispielen 1.3 und 1.4 hergestellten polyedrischen oligomeren Silizium-Sauerstoffcluster in einer handelsüblichen Mischtrommel vorgemischt, danach wird diese Mischung in beiden Fällen bei 235°C auf einem Gleichdrall-Doppelschneckenextruder (Miniextruder) der Fa. Haake (Rheomex PTW 16/15) in einer Menge von jeweils 100 g gemischt. Die Zusatzmenge

20 an dem polyedrischen Silizium-Sauerstoffcluster liegt hierbei zwischen 10 Gew.-% und 40 Gew.-%.

**Tabelle 1: Zusammenstellung der Versuchsparameter für Beispiel 2**

Beispiel	Polymer	Polyedrische oligomere Silizium-Sauerstoffcluster		Erfindungsgemäß
		Menge (in Gew.-%)	gemäß Beispiel	
2.1	Polybutylenterephthalat (VESTODUR® 1000)	15	1.3	X
2.2		25	1.3	X
2.3		-		
2.4	Polyamid 12 (VESTAMID® L 1700)	18	1.4	X
2.5		30	1.4	X
2.6		-		

### 3. Herstellung des erfindungsgemäßen Kunststoffs

Nach dem Schneiden der Stränge wird der gemäß Beispiel 2 hergestellte Masterbatch zusammen mit Polyamid 12 bzw. Polybutylenterephthalat ein weiteres Mal über die vorgenannte Extrudiereinrichtung bei 235°C gegeben. Verarbeitet werden immer 100 g Rohgranulat. Die Zudosierung des Masterbatches erfolgt in den in nachfolgender Tabelle angegebenen Mengen über eine Schüttelrinne. Anschließend werden in einem Spritzgießautomat der Fa. Dr. Boy (Boy 22A) aus Polyamid 12 (VESTAMID®) bzw. aus Polybutylenterephthalat (VESTODUR®) Prüfkörper von 2 mm Dicke, Breite von 8 mm und einer Länge von 50 mm gespritzt.

10

**Tabelle 2:** Zusammenstellung der Versuchsparameter gemäß Beispiel 3

Beispiel	Kunststoff	Masterbatch		Menge an polyedrischen oligomeren Silizium-Sauerstoffclustern im Kunststoff(in Gew.-%)
		(gemäß Beispiel)	Menge (in Gew.-%)	
3.1	Polybutylenterephthalat (VESTODUR® 1000)	2.1	3,3	0,5
3.2	Polybutylenterephthalat (VESTODUR® 1000)	2.2	4,0	1,0
3.3	Polybutylenterephthalat (VESTODUR® 1000)	-	-	0
3.4	Polyamid 12 (VESTAMID® L 1700)	2.5	1,6	0,5
3.5	Polyamid 12 (VESTAMID® L 1700)	2.4	11,1	2
3.6	Polyamid 12 (VESTAMID® L 1700)	-	-	0

### 4. Charakterisierung eines erfindungsgemäßen Kunststoffs

#### 15 Beispiel 4.1: Lichtdurchlässigkeit bzw. Transparenz

Ein visueller Vergleich der erfindungsgemäßen Kunststoffe gemäß den Beispielen 2.1 und 2.2

mit einem Kunststoff gemäß Beispiel 2.3 ergab, dass die drei Proben dieselbe Lichtdurchlässigkeit aufweisen. Hierfür wurden Platten der erfindungsgemäßen Kunststoffen mit einer Dicke von 1 cm bzgl. der Lichtdurchlässigkeit, d.h. für elektromagnetischer Strahlung der Wellenlänge von 400 nm bis 800 nm beurteilt. Die Proben weisen dieselbe Transparenz auf, wenn für das menschliche Auge keine Unterschiede erkennbar sind.

Auch bei dem visuellen Vergleich der erfindungsgemäßen Kunststoffe gemäß den Beispielen 2.4 und 2.5 mit einem Kunststoff gemäß Beispiel 2.6 ergab sich, dass die drei Proben dieselbe Lichtdurchlässigkeit aufweisen.

Es zeigt sich, dass die Lichtdurchlässigkeit des Kunststoffs durch Zusatz des erfindungsgemäßen Masterbatches nicht beeinträchtigt wird. Der Masterbatch besitzt also dieselbe Lichtdurchlässigkeit wie das Trägermaterial.

#### Beispiel 4.2: Kratzfestigkeit

Die in den Beispielen 3.1 bis 3.6 hergestellten Prüfkörper werden auf einer waagerechten Fläche festgeklemmt und mit einem handelsüblichen Stahlwollekissen (Abrazo, Fa. Aldi), das an einem Stempel mit 100 g Gewicht festgeschraubt wurde, bei einer Temperatur von 25°C in einer Richtung 15 Male jeweils für 30 Sekunden lang bewegt. Im Anschluss daran wird die behandelte Oberfläche der Prüfkörper auf für das menschliche Auge sichtbare Kratzer in einer Entfernung von 40 cm beurteilt.

Tabelle 3:

Prüfkörper (gemäß Beispiel)	Kratzfestigkeit	Erfindungsgemäß
3.1	3	X
3.2	2	X
3.3	5	
3.4	3	X
3.5	1	X
3.6	5	

(Beurteilungen 1 bis 5, wobei 1 eine sehr gute Kratzfestigkeit, d.h. es sind für das menschliche Auge in einer Entfernung von 40 cm keine Kratzer zu erkennen, und 5 eine sehr schlechte

Kratzfestigkeit bedeutet, d.h. es liegt die Kratzfestigkeit des entsprechenden Kunststoffs, der den erfindungsgemäßen Masterbatch nicht aufweist, vor.)

5 Aus der Tabelle 3 geht hervor, dass das erfindungsgemäße Masterbatch die Kratzfestigkeit der geprüften Prüfkörper deutlich erhöht.

#### Beispiel 4.3: Haptik

10 Unter Haptik soll das subjektive Empfinden beim Berühren des Prüfkörpers mit der Hand verstanden werden. Dabei sollen die Note 1 ein angenehmes Empfinden, d.h. „warmes, „velourartiges“, und die Note 5 ein unangenehmes, d.h. „glattes“, „kaltes“, „plastikartiges“, Empfinden ausdrücken.

Tabelle 4:

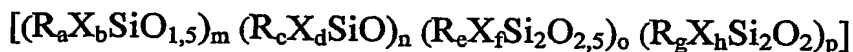
Prüfkörper (gemäß Beispiel)	Haptik	Erfindungsgemäß
3.1	2	X
3.2	1	X
3.3	5	
3.4	2	X
3.5	1	X
3.6	5	

3 Die Tabelle zeigt, dass die Haptik des mit dem erfindungsgemäßen Masterbatch hergestellten Prüfkörpers deutlich verbessert wird.

h

**Patentansprüche:**

1. Transparenter Masterbatch zur Verbesserung der Oberflächeneigenschaften von thermoplastischen Kunststoffen,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass der Masterbatch von 10 Gew.-% bis 60 Gew.-% an polyedrischen oligomeren Silizium-Sauerstoffclustereinheiten aufweist, gemäß der Formel



mit:

a, b, c = 0-1; d = 1-2; e, f, g = 0-3; h = 1-4; m+n+o+p ≥ 4; a+b = 1; c+d = 2; e+f = 3 und g+h = 4;

R = Wasserstoffatom, Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkenyl-, Cycloalkenyl-, Alkynyl-, Cycloalkinylgruppe oder Polymereinheit, die jeweils substituiert oder unsubstituiert sind oder weitere funktionalisierte polyedrische oligomere Silizium-Sauerstoffclustereinheiten, die über eine Polymereinheit oder eine Brückeneinheit angebunden sind,

X = Oxy-, Hydroxy-, Alkoxy-, Carboxy-, Silyl-, Alkylsilyl-, Alkoxysilyl-, Siloxy-, Alkylsiloxy-, Alkoxysilox-, Silylalkyl-, Alkoxysilylalkyl-, Alkylsilylalkyl-, Halogen-, Epoxy-, Ester-, Fluoralkyl-, Isocyanat-, blockierte Isocyanat-, Acrylat-, Methacrylat-, Nitril-, Amino-, Phosphin-, Polyethergruppe oder mindestens eine solche Gruppe vom Typ X aufweisenden Substituenten vom Typ R,

wobei sowohl die Substituenten vom Typ R gleich oder unterschiedlich sind als auch die Substituenten vom Typ X gleich oder unterschiedlich sind, und von 40 Gew.-% bis 90 Gew.-% an einem thermoplastischen Trägermaterial aufweist.

2. Masterbatch nach Anspruch 1,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass die Silizium-Sauerstoffclustereinheit maximal einen Substituenten vom Typ X aufweist.
3. Masterbatch gemäß Anspruch 1 oder 2,

dadurch gekennzeichnet,

dass das thermoplastische Trägermaterial weitere Additive enthält.

4. Masterbatch gemäß zumindest einem der Ansprüche 1 bis 3,

5 dadurch gekennzeichnet,

10 dass das thermoplastische Trägermaterial zumindest ein Polymer, ausgewählt aus Polyester, Copolyester, Polycarbonat, Polyamid, Copolyamid, Polyetherblockamid, cyclisches Olefincopolymer (COC), Polymethylmethacrylat Polyphenylenether, Polyurethan, Polysiloxan, Polysilan, Polytetrafluorethylen, Polyoxymethylen, Polyvinylchlorid, Vinylchloridcopolymer, Polystyrol, Copolymere des Styrols, Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymere (ABS-Polymere), Styrol-Acrylnitril-Copolymere (SAN-Polymere) oder Kautschuk, aufweist.

5. Masterbatch gemäß Anspruch 4,

15 dadurch gekennzeichnet,

dass das thermoplastische Trägermaterial zumindest ein Polymer, ausgewählt aus Polyester, Copolyester, Polymethylmethacrylat, Polycarbonat, Polyamide, Copolyamide oder Polyetherblockamide aufweist.

- 20 6. Masterbatch gemäß zumindest einem der Ansprüche 1 bis 5

dadurch gekennzeichnet,

25 dass dieser von 20 bis 50 Gew.-% an polyedrischen oligomeren Silizium-Sauerstoffclustereinheiten und von 50 bis 80 Gew.-% an dem thermoplastischen Trägermaterial aufweist.

7. Masterbatch gemäß zumindest einem der Ansprüche 1 bis 6,

dadurch gekennzeichnet,

30 dass die polyedrische oligomere Silizium-Sauerstoffclustereinheit eine Molekülgröße von maximal 100 nm aufweist.

8. Verfahren zur Herstellung eines transparenten, thermoplastischen Kunststoffes,

dadurch gekennzeichnet,

dass ein Gewichtsteil des Masterbatches gemäß zumindest einem der Ansprüche 1 bis 7 in

von 3 bis 11 Gewichtsteilen eines weiteren thermoplastischen Polymers durch mechanische Beanspruchung in Masse bei einer Temperatur von mindestens 50°C eingemischt wird.

- 5 9. Transparenter, thermoplastischer Kunststoff hergestellt gemäß einem Verfahren gemäß Anspruch 8,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass die Konzentration der polyedrischen oligomeren Silizium-Sauerstoffclustereinheiten maximal 5 Gew.-% beträgt.

10

10. Transparenter, thermoplastischer Kunststoff gemäß Anspruch 9,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass der Kunststoff gegenüber dem reinen Thermoplasten eine erhöhte Kratzfestigkeit aufweist.

15

11. Transparenter, thermoplastischer Kunststoff gemäß Anspruch 9 oder 10,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass dieser eine um zumindest 5% erhöhte Glastemperatur aufweist.

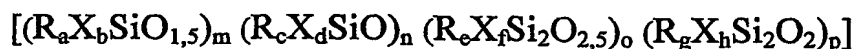
20

12. Transparenter, thermoplastischer Kunststoff gemäß zumindest einem der Ansprüche 10 bis 11,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass dieser eine subjektiv feststellbare verbesserte Haptik aufweist.



**Zusammenfassung:**

Die Erfindung betrifft einen transparenten Masterbatch zur Verbesserung der Oberflächeneigenschaften von thermoplastischen Kunststoffen, der von 10 Gew.-% bis 60 Gew.-% an polyedrischen oligomeren Silizium-Sauerstoffclustereinheiten aufweist, gemäß der Formel



10 mit:

a, b, c = 0-1; d = 1-2; e, f, g = 0-3; h = 1-4; m+n+o+p ≥ 4; a+b = 1; c+d = 2; e+f = 3 und g+h = 4;

R = Wasserstoffatom, Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkenyl-, Cycloalkenyl-, Alkinyl-, Cycloalkinylgruppe oder Polymereinheit, die jeweils substituiert oder unsubstituiert sind oder weitere funktionalisierte polyedrische oligomere Silizium-Sauerstoffclustereinheiten, die über eine Polymereinheit oder eine Brückeneinheit angebunden sind,

X = Oxy-, Hydroxy-, Alkoxy-, Carboxy-, Silyl-, Alkylsilyl-, Alkoxysilyl-, Siloxy-, Alkylsiloxy-, Alkoxysiloxy-, Silylalkyl-, Alkoxysilylalkyl-, Alkylsilylalkyl-, Halogen-, Epoxy-, Ester-, Fluoralkyl-, Isocyanat-, blockierte Isocyanat-, Acrylat-, Methacrylat-, Nitril-, Amino-, Phosphin-, Polyethergruppe oder mindestens eine solche Gruppe vom Typ X aufweisenden Substituenten vom Typ R,

wobei sowohl die Substituenten vom Typ R gleich oder unterschiedlich sind als auch die Substituenten vom Typ X gleich oder unterschiedlich sind, und von 40 Gew.-% bis 90 Gew.-% an einem thermoplastischen Trägermaterial aufweist, sowie ein transparenter, thermoplastischer Kunststoff und dessen Verfahren zur Herstellung.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**